



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61275352 A**(43) Date of publication of application: **05.12.86**

(51) Int. Cl

C08L 79/08
C08K 5/10
(21) Application number: **60116553**(22) Date of filing: **31.05.85**(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**
(72) Inventor: **GOTO KOHEI**
TAKINISHI FUMITAKA
TOGO MAKIKO
IKEDA HIROHARU
(54) **SOLUBLE POLYIMIDE SOLUTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a soluble polyimide soln. which is suitable for use in coating electronic parts and gives a coating film which is homogeneous, has excellent heat resistance, etc. and does not cause loss in transparency by moisture absorption, by dissolving a soluble polyimide in a lactone-contg. solvent.

CONSTITUTION: A soluble polyimide is prepd., e.g., by

reacting a tetracarboxylic acid component (e.g. 2, 3, 5-tricarboxy cyclo pentyl acetic dianhydride) with a diamine (e.g. 4,4'-diaminodiphenyl ether) or a diisocyanate (e.g. 2,4-tolylene diisocyanate). The soluble polyimide is dissolved in a solvent contg. a lactone (e.g. γ -butyrolactone or γ -valerolactone) and pref. further an amide (e.g. N-methyl-2-pyrrolidone or N,N-dimethylacetamide) to obtain the desired soluble polyimide soln.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-275352

⑤ Int. Cl.⁴C 08 L 79/08
C 08 K 5/10

識別記号

CAM

庁内整理番号

2102-4J

④ 公開 昭和61年(1986)12月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 可溶性ポリイミド溶液

⑰ 特 願 昭60-116553

⑱ 出 願 昭60(1985)5月31日

⑲ 発 明 者 後 藤 幸 平 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑲ 発 明 者 滝 西 文 貴 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑲ 発 明 者 東 郷 真 紀 子 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑲ 発 明 者 池 田 弘 治 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑳ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉑ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

明 細 書

1. 発明の名称

可溶性ポリイミド溶液

2. 特許請求の範囲

(1) 可溶性ポリイミドをラクトン類を含有してなる溶媒に溶解してなる可溶性ポリイミド溶液。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ポリイミドの溶液に関し、特に電子部品用コーティング材料としての可溶性ポリイミドを特定の有機溶剤に溶解させた溶液に関する。

従来の技術

従来、電子部品、例えばIC、トランジスター、磁気ヘッドなどの層間絶縁膜、太陽電池の絶縁膜、ならびに各種素子の保護膜、α線遮蔽膜および液晶配向膜としてポリイミドが用いられており、中でも可溶性ポリイミドは、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸化合物を硬化して得られるポリイミドに比べ、溶液とした場合に優れた保存安定性を有し、イミド化のための高温での長時間に

よる処理が不必要であることなどの理由により多用されつつある。

発明が解決しようとする問題点

前記の可溶性ポリイミドの薄膜を形成させる場合、通常、溶液として基体に塗布した後に乾燥させて形成させるが、この際に用いる溶媒としては一般的にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒が用いられており、これらの溶媒は吸湿性が高く、また吸湿した溶液で基体にコーティングを行うと、コーティング膜が失透する問題を発生する。

更に、比較的均質な薄膜を形成できるスピナーを用いたコーティング法でアミド系溶媒による可溶性ポリイミド溶液のコーティングを行った場合にも、塗膜に斑点やストリーションが発生し均質な塗膜が得られにくく、スピナーの回転数を上げたり、コーティングに長時間を要するなどの問題を有していた。

本発明の目的は、かかる従来の技術的課題を解決し、可溶性ポリイミドと特定の有機溶剤からな

る均質性や塗布性の優れた可溶性ポリイミド溶液を提供することにある。

問題点を解決するための手段

即ち本発明は、可溶性ポリイミドをラクトン類を含有してなる溶媒に溶解してなる可溶性ポリイミド溶液を提供するものである。

本発明で用いることのできる可溶性ポリイミドとしては、本発明の特定の有機溶剤系に溶解するものであれば特に制限はなく、例えば下記テトラカルボン酸成分(A)と下記ジアミン(B)またはジイソシアネート(C)とを反応させることにより得られるポリイミドの構造を有するポリイミドを挙げることができる。

かかるテトラカルボン酸成分(A)としては、ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-

メチル-シクロヘキセンジカルボン酸、ビシクロ(2, 2, 2)-オクト-7-エン-テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサライド、p-フェニレン-ビス-(トリフェニルフタル酸)、m-フェニレン-ビス-(トリフェニルフタル酸)、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタンなどのテトラカルボン酸類の無水物を用いた可溶性ポリイミドを挙げることができる。

これらは単独もしくは混合して用いることが出

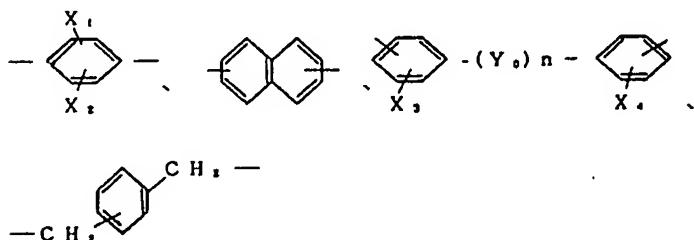
来る。

また、前記テトラカルボン酸成分(A)と反応させる一般的なジアミン(B)またはイソシアネート(C)としては、一般式：

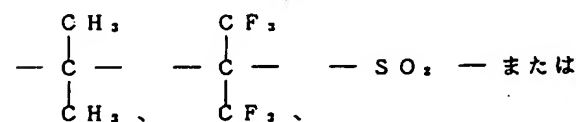
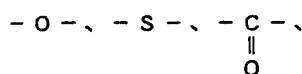
$H_2N-R-NH_2$ または一般式：

$OCN-R-NCO$ で示される化合物(Rは、2価の芳香族基、脂肪族基、脂環族基、オルガノシロキサン基などの有機基を示す)である。

前記一般式における好ましいRとしては、例えば、

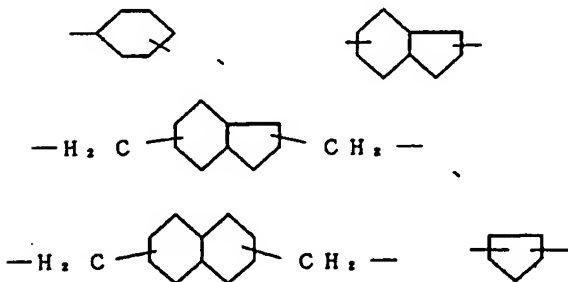
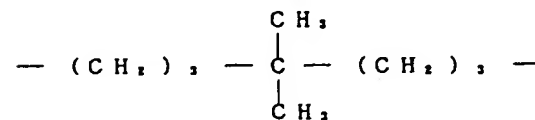


(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、同一でも異なってもよく、 $-H$ 、 $-CH_3$ または $-OCH_3$ 、 Y_0 は $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、

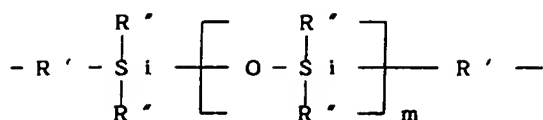



を示し、nは0または1を示す。)で示される芳香族基、 $-(CH_2)_n-$


(式中、nは2~20の整数を示す。)、



で示される炭素数2~20の脂肪族基または脂環族基、



(式中、R' は )

—(CH₂)_l— (l = 1 ~ 50)、などの2価の脂肪族基、脂環族基または芳香族基を示し、R'' は、

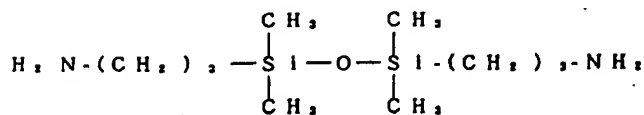
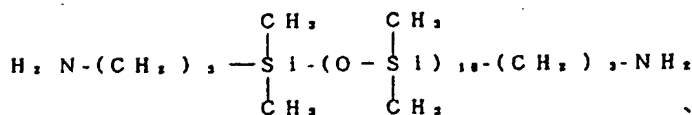
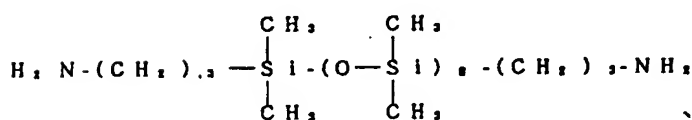
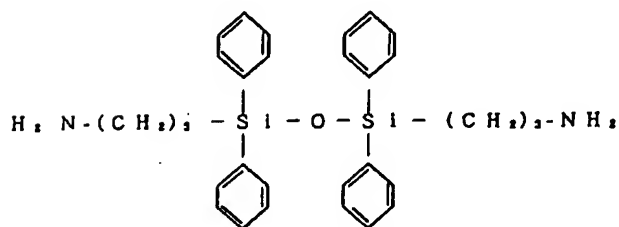


C_nH_{2n+1}— (式中、n は 1 ~ 20 の整数を示す。)などの1価の脂肪族、脂環式または芳香族の炭化水素基を示し、m は 1 ~ 100 の整数である。)で示されるオルガノシロキサン基を挙げることができる。

前記ジアミン (B) の具体例としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、ベンジジン、4,

4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ(6, 2, 1, 0^{2,7})-ウンデシレンジメチルジアミンおよび

また、前記ジイソシアネート (C) の具体例としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルスルホンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルスルフィドジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 6-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニルジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルエーテルジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート、ブタンジイソシアネート、ヘ



などで示されるジアミノオルガノシロキサンを挙げることができる。

これらのジアミンは、1種単独でも2種以上の組み合わせでも使用することができる。

キサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートを挙げることができる。

これらのジイソシアネートは、単独または混合して用いることができる。

また、他の可溶性ポリイミドとしては、下記テトラカルボン酸成分 (D) と下記ジアミン (E) とを反応させることにより得られるポリイミドの構造を有するポリイミドを挙げることができる。

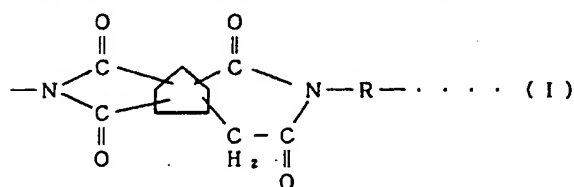
かかるテトラカルボン酸成分 (D) としては、前記テトラカルボン酸成分 (A) 以外にピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシ

ランテトラカルボン酸などのテトラカルボン酸類の無水物を挙げることができる。

前記テトラカルボン酸成分 (D) と反応させるジアミン成分 (E) としては、ビス (4-アミノフェニル) フルオレン、ジアミノテトラフェニルチオフェン、4, 4'-フタリド-3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-フタリド-3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-フタリド-3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-アセトアミド-3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-アセトアミド-3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-アセトアミド-3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4-スルホンアミド-1, 3-フェニレンジアミン、4, 6-ビス (アミノフェニル) -1, 3-フェニレンジアミン、5-アミノ-1 (4'-アミノフェニル) -1, 3, 3-トリメチルインダノ、6-アミノ-1 (4'-アミノフェニル) -1, 3, 3-トリメチルインダノなどを挙げることができる。

これらテトラカルボン酸成分 (D) またはジアミン (E) は、単独または2種以上混合して用いることができる。

本発明に使用される可溶性ポリイミドの最も好ましい例は、下記一般式 (I) で示される繰り返し構造単位を有するポリイミドである。



(式中、Rは前記に同じ)

本発明に用いられる可溶性ポリイミドの固有粘度 ($\eta_{inh} = \ln \eta_{rel} / c$, $c = 0.5 \text{ g/dl}$, 30°C 、ジメチルホルムアミド中) は、好ましくは 0.05 dl/g 以上、特に好ましくは $0.05 \sim 5 \text{ dl/g}$ であり、特に前記一般式で示される繰り返し単位が好ましくは50重量%以上、特に好ましくは75重量%以上有する可溶性ポリイミドが好適である。

これら本発明の可溶性ポリイミドは、例えばテ

トラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応から得られるポリアミック酸を経由して製造する場合は、ポリアミック酸を加熱脱水することによるイミド化反応を行うか、あるいは酸無水物共存下などの一般的に公知の化学的イミド化反応を行うことにより製造することができる。

また、テトラカルボン酸二無水物とジイソシアネートとを反応させ可溶性ポリイミドを製造する場合には、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、キノリン、イソキノリン、トリエチレンジアミン、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) -7-ウンデセンなどの塩基性化合物を触媒に用い、加熱反応させることによって製造することができる。

なお、前記一般式 (I) で示される繰り返し構造単位を有する本発明に好ましく用いられる可溶性ポリイミドは、例えば

① 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物とジアミンとから得られるポリアミック酸を有機溶媒溶液とし、有機カルボン酸無水物

の存在下にイミド化反応させるか（特開昭59-199720号公報）、

② 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物とジイソシアネートを有機溶媒中で反応させる（特開昭60-1218号公報）ことによって製造される。

ここで2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸（以下「TCA」という）は、例えばジシクロペンタジエンをオゾン分解し、過酸化水素で酸化する方法（英国特許第872355号明細書、J. Org. Chem., 28, 2537（1963））またはジシクロペンタジエンを水和して得られるヒドロキシジシクロペンタジエンを硝酸酸化する方法（西独特許第1078120号明細書）などによって製造することができ、このTCAを脱水することにより2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物（以下「TCA・AH」という）を製造することができる。

以上のポリイミドの製造における反応系に用い

ることのできる有機溶媒としては、前記ポリアミック酸や可溶性ポリイミドを溶解させるものであれば特に制限はなく、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒、m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。

また、可溶性ポリイミドのうち、特に溶解性の優れた系においては、ハロゲン化炭化水素やエーテル系溶媒なども用いることができる。

本発明の可溶性ポリイミド溶液は、かかる可溶性ポリイミドにラクトン類を含有してなる溶媒に溶解したものである。

ここで、ラクトン類としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -クロロ- γ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、 α , α -ジメチル

ブチロラクトン、 γ , γ -ジメチルブチロラクトンなどを挙げることができ、好ましいラクトン類は炭素数が3～6のラクトン類である。

また、本発明の可溶性ポリイミド溶液には、アミド類からなる溶媒を併用することが好ましく、アミド類としてはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアトリアミド、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、2-ピロリドンなどを挙げることができる。

アミド類を併用する場合の溶媒中のラクトン類の組成は、5～95重量部、好ましくは10～90重量部であり、アミド類の組成は、5～95重量部、好ましくは10～90重量部である。

ラクトン類の組成が5重量部未満では該溶媒が吸水すると塗膜の失透を防止できず、一方95重量部を超えるとスピナーで塗膜形成時の塗膜状態の表面均一性を保つのが困難となる。

本発明の可溶性ポリイミド溶液は、通常、可溶性ポリイミド濃度0.1～30重量%、好ましくは0.1～20重量%の濃度に調製される。

なお、本発明の可溶性ポリイミド溶液は、前記特定の溶媒の他にその他の一般的有機溶媒であるアルコール類、フェノール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、フェノール、m-クレゾール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールn-プロピルエーテル、エチレングリコールiso-プロピルエーテル、エチレングリコールn-ブチルエー

テル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロルメタン、1, 2-ジクロルエタン、1, 4-ジクロルブタン、トリクロルエタン、クロルベンゼン、*o*-ジクロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなども前記特定の可溶性ポリイミドを溶解させる溶媒に該可溶性ポリイミドを析出させない程度混合して用いることができる。

このようにして調製される本発明の可溶性ポリイミド溶液は、基材にロールコーター法、スピンナー法、印刷法などで塗布し、次いで例えば80～250℃、5～180分乾燥することによって可溶性ポリイミドの塗膜を形成することができる。

実施例

以下、実施例を挙げ本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

参考例 1

一晚乾燥した。

得られた可溶性ポリイミドのDMF中、30℃の粘度 η_{inh} は、0.79 dl/gであった。

この可溶性ポリイミドを再度DMFに溶解し、ガラス板上に流延し乾燥した後、フィルムを剝離し赤外線吸収スペクトルを測定した結果、1740 cm⁻¹および1690 cm⁻¹にイミドのC=O伸縮振動に基づく吸収が認められた。

これにより、無水酢酸とピリジンの存在下でポリアミック酸溶液を加熱反応させることにより、可溶性ポリイミドが得られることが分かる。

参考例 2

窒素雰囲気下でTCA・AH 22.4 gおよび4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 25.0 gをメタクレゾール200 mlに溶解させた。次に触媒としてトリエチルアミン4 gを加えて180～190℃に昇温し、7時間反応させた。この反応溶液を大量のアセトンと混合しポリイミドを凝固析出し、乾燥することにより38 gのポリイミド粉末を得た。

ジアミノジフェニルエーテル (DDE)

20.48 g (0.102モル)を、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 247.5 gに溶解した後、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 (TCA・AH) 23.15 g (0.103モル)を粉末のまま加えて攪拌しながら25℃で反応させた。24時間後にこの反応液を少量サンプリングし、ポリアミック酸が0.5 g/100 mlの濃度になるようにDMFを加えて固有粘度 (30℃)を測定した。

得られたポリアミック酸の η_{inh} は0.99 dl/gであった。

次いで、前記反応液に更にDMFを加えてポリアミック酸濃度を6.1重量%とした溶液30 gを100 mlのフラスコに移し、この溶液に無水酢酸1.32 gおよびピリジン1.02 gを順次加えて混合、攪拌した後、135℃で2時間反応させた。

次いで反応生成物を大量のメタノールに注いで可溶性ポリイミドを凝固し回収した後、80℃で

得られた可溶性ポリイミドの固有粘度 (η_{inh}) は、0.99 dl/gであった。この可溶性ポリイミドを再度DMFに溶解し、ガラス板上に流延し乾燥した後、フィルムを剝離し赤外線吸収スペクトルを測定した結果、1710 cm⁻¹、1780 cm⁻¹および1370 cm⁻¹にイミドのC=O伸縮振動に基づく吸収が認められた。

参考例 3

テトラカルボン酸成分としてTCA・AH/3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸=75/25 (モル比)とした以外は、参考例1と同様にして反応させ、固有粘度 (η_{inh}) が、0.76 dl/gの可溶性ポリイミドを得た。

参考例 4

ジアミン成分として4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン=90/10 (モル比)とした以外は、参考例1と同様にして反応させ、固有粘度 (η_{inh}) が、0.68 dl/gの可溶性ポリイミドを得た。

実施例 1

参考例 1 で得られた可溶性ポリイミドを γ -ブチロラクトン / N, N-ジメチルアセトアミド = 80 / 20 (重量比) からなる混合溶媒を用いて 5 重量% のポリイミド溶液を調製した。

得られた溶液を孔径 0.22 μ m のメンブランフィルターで濾過し、不溶分を除去した。

この溶液をガラス基板上にスピナーを用いて 2,000 rpm、60 秒の条件で塗布したところ、基板にはじきもなく均一に塗布することができた。

塗布後、150℃で1時間クリーンオープン中で乾燥させた。乾燥後のポリイミド塗膜は、干渉縞、斑点、ストリエーションもなく、均一であった。

比較例 1

実施例 1 で用いた混合溶媒系の代わりに N, N-ジメチルアセトアミドを用い、実施例 1 と同様にスピナーコーティング、乾燥を行った。

得られた塗膜は、失透した斑点が多く、不均一

なものであった。ガラス基板周辺に斑点が観察され、均一な塗膜とはいえなかった。

実施例 4

実施例 3 で用いた混合溶媒系の代わりに γ -ブチロラクトンを用い、実施例 1 と同様にスピナーコーティング (ただし条件は、3,000 rpm、3 分)、乾燥を行った。得られた塗膜は、透明であり、かつストリエーションもなく均一であった。

実施例 5

実施例 3 で用いたポリイミド溶液にポリイミドの濃度が 0.5 重量% となるように水を加えた。

この溶液を用いて実施例 1 と同様にスピナーコーティング、乾燥を行った。得られた塗膜は、透明であり、かつ干渉縞、斑点、ストリエーションもなく均一であった。

実施例 6

実施例 1 で用いた混合溶媒の組成を γ -ブチロラクトン / N, N-ジメチルホルムアミド = 60 / 40 (重量比) に代え、実施例 1 と同様にスピナーコーティング、乾燥を行った。得られた塗膜は、

なものであった。

実施例 2

実施例 1 で用いた混合溶媒系の代わりに γ -ブチロラクトンを用い、実施例 1 と同様にスピナーコーティング (ただし条件は、3,000 rpm、3 分)、乾燥を行った。得られた塗膜は、透明であり、かつストリエーションもなく均一であった。

実施例 3

実施例 1 で用いた混合溶媒の組成を γ -ブチロラクトン / N, N-ジメチルアセトアミド = 20 / 80 (重量比) に代え、更にポリイミドの濃度を 0.5 重量% にして、実施例 1 と同様にスピナーコーティング、乾燥を行った。得られた塗膜は、透明であり、かつ干渉縞、斑点、ストリエーションもなく均一であった。

比較例 2

実施例 3 で用いた混合溶媒系の代わりに N, N-ジメチルアセトアミドを用い、実施例 1 と同様にスピナーコーティング、乾燥を行った。得られた塗膜は、比較例 1 とは異なり透明であったが、ガ

ラス基板周辺に斑点が観察され、均一な塗膜とはいえなかった。

比較例 3

実施例 6 で用いた混合溶媒系の代わりに N, N-ジメチルホルムアミドを用い、実施例 1 と同様にスピナーコーティング、乾燥を行った。得られた塗膜は、不透明なものであった。

実施例 7

実施例 1 で用いた混合溶媒の組成を γ -ブチロラクトン / N-メチル-2-ピロリドン = 40 / 60 (重量比) に代え、実施例 1 と同様にスピナーコーティング、乾燥を行った。得られた塗膜は、透明で均一なものであった。

実施例 8

実施例 7 で用いたポリイミド溶液に水を加え、該溶液の濃度を 0.5 重量% にして、実施例 7 と同様にスピナーコーティング、乾燥を行った。

得られた塗膜は、失透もなく、透明で均一であった。

実施例 9

参考例2で得られた可溶性ポリイミドを γ -ブチロラクトン/N,N-ジメチルアセトアミド=50/50(重量比)からなる混合溶媒を用いて3重量%のポリイミド溶液を調製した。

得られた溶液を孔径0.22 μ mのメンブランフィルターで濾過し、不溶分を除去した。

この溶液をガラス基板上にスピナーを用いて2,000rpm、60秒の条件で塗布したところ、基板にはじきもなく均一に塗布できた。

塗布後、150℃で1時間クリーンオープン中で乾燥させた。乾燥後のポリイミド塗膜は、干渉縞、斑点、ストリエーションもなく、均一であった。

比較例4

実施例9で用いた混合溶媒系の代わりにN,N-ジメチルアセトアミドを用い、実施例9と同様にスピンコーティング、乾燥を行った。

得られた塗膜は、不透明の斑点が多く現れて不均一なものであった。

実施例10

参考例4で得られたポリイミドを γ -ブチロラクトン/N,N-ジメチルアセトアミド=40/60(重量比)からなる混合溶媒を用いて3重量%のポリイミド溶液を調製した。

得られた溶液を孔径0.22 μ mのメンブランフィルターで濾過し、不溶分を除去した。

この溶液をガラス基板上にスピナーを用いて2,000rpm、60秒の条件で塗布したところ、基板にはじきもなく均一に塗布できた。

塗布後、150℃で1時間クリーンオープン中で乾燥させた。乾燥後のポリイミド塗膜は、干渉縞、斑点、ストリエーションもなく、均一であった。

比較例6

実施例11で用いた混合溶媒系の代わりにN,N-ジメチルホルムアミドを用い、実施例10と同様にスピンコーティング、乾燥を行った。

得られた塗膜は、不透明の斑点が現れて不均一なものであった。

参考例3で得られたポリイミドを γ -ブチロラクトン/N,N-ジメチルアセトアミド=40/60(重量比)からなる混合溶媒を用いて1重量%のポリイミド溶液を調製した。

得られた溶液を孔径0.22 μ mのメンブランフィルターで濾過し、不溶分を除去した。

この溶液をガラス基板上にスピナーを用いて2,000rpm、60秒の条件で塗布したところ、基板にはじきもなく均一に塗布できた。

塗布後、150℃で1時間クリーンオープン中で乾燥させた。乾燥後のポリイミド塗膜は、干渉縞、斑点、ストリエーションもなく、均一であった。

比較例5

実施例10で用いた混合溶媒系の代わりにN,N-ジメチルアセトアミドを用い、実施例10と同様にスピンコーティング、乾燥を行った。

得られた塗膜は、不透明の斑点が現れて不均一なものであった。

実施例11

発明の効果

本発明によれば、可溶性ポリイミドと特定の有機溶媒からなる溶液は、吸湿しても塗膜の失透がなく、スピンコーティングによる塗膜表面も斑点、ストリエーションなどもなく、均一な塗膜を形成することができる。

従って本発明の可溶性ポリイミド溶液は、耐熱性、機械的性質、電気的性質、耐薬品性などに優れ、電子産業部門において例えばIC、トランジスタ、磁気ヘッドなどの層間絶縁膜、太陽電池の絶縁膜、ならびに各種素子の保護膜、 α 線遮蔽膜および液晶配向膜に好適に用いることができ、例えばポリエステルなどの有機高分子材料、ガラスシリコンウェハー、ITO透明電極のコーティング用素材として特に優れた性能を発揮するものである。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 白井重隆